

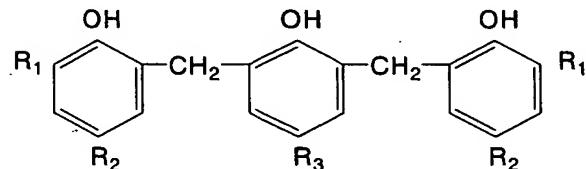
Japanese Patent No. 42662/1974

(JP-49-42662B)

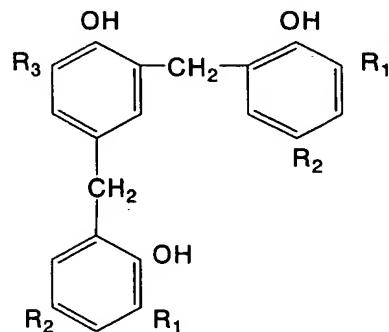
Claims

5 1. A polyoxymethylene composition containing a novolak-type phenol resin.

2. A high-molecular weight polyoxymethylene composition containing a compound represented by the general formula:



or



10

wherein R₁, R₂ and R₃ each represent an alkyl group having a carbon number of 1 to 4, and R₁, R₂ and R₃ may be the same or different.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑥Int.Cl. ⑦日本分類
C 08 g 37/02 25(1) D 11
C 08 g 37/04 25(1) D 18
25(1) A 231.21

⑧日本国特許庁

⑨特許出願公告

昭49-42662

特許公報

⑩公告 昭和49年(1974)11月16日

発明の数 2

(全5頁)

1

⑪ポリオキシメチレン組成物

審判 昭39-3066
⑫特願 昭36-14840
⑬出願 昭36(1961)4月28日
⑭発明者 佐藤栄男
東京都墨田区吾嬬町西6の
101
英一太
東京都練馬区南町4の6260
同 磐崎堅松
東京都墨田区吾嬬町西2の40
⑮出願人 住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1の2の2

2

に対して優れた保護作用を示すが、これを添加した樹脂は空気又は日光に当たると着色して製品の外観を著しく損う欠点があり、又ビスフェノール類例えば、2、6-ジ-3-ブチルフェノールは着色は少ないが酸化に対する保護作用が少ない等の欠点をもつていて。

然しながらポリオキシメチレンは上述した特徴を持つていて、その用途は従来金属が用いられた分野に迄及ぶ為、更に酸化防止効果の良い新規の酸化防止剤が要求されている。

本発明の目的は熱安定性極めて良好なる而かも空気又は日光の作用によつて着色する事のないポリオキシメチレン組成物を提供する事であり、その目的は、ポリオキシメチレンに、①ノボラック型フェノール樹脂、又は、②一般式

発明の詳細な説明

本発明は熱安定性極めて良好なる高分子量ポリオキシメチレン組成物に関するものである。

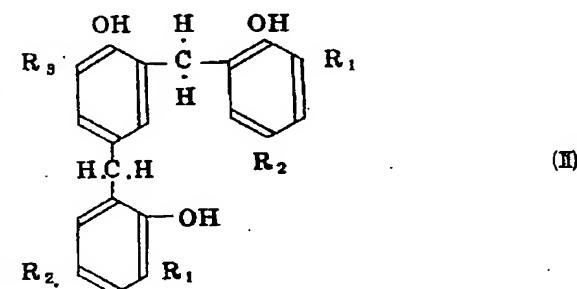
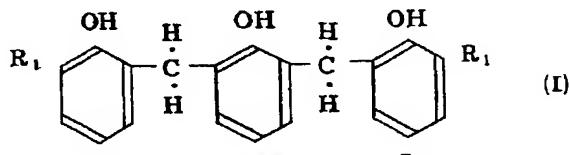
ポリオキシメチレンは機械的性質、寸法安定性、耐溶剤性等の優れた有用なポリマーであるが、一般に熱、酸素、光等の作用によつて分解し易い性質がある。

この様な欠点を改良する為従来より熱安定性の改良方法が研究され、鎖状ポリオキシメチレン分子の末端の水酸基をエステル化又はエーテル化する事によつてその熱安定性は著しく改良される事が知られている。

然しながらこの様な末端基処理を行つたポリオキシメチレンを空気中で加熱すればポリマーの酸化による分解反応が起り、遂には完全に分解消去してしまう。

この為従来より酸化防止剤として芳香族アミン、尿素化合物、フェノール、ビスフェノール類等が用いられ相当の効果が認められているが、その効力は過酷な使用条件に耐える程強力ではない。

これ等の中で芳香族アミン類例えばウエニル- β -ナフチルアミンはポリオキシメチレンの酸化



(但し、式中のR₁、R₂、R₃は炭素数1乃至4のアルキル基を示し、R₁、R₂、R₃は同一であつても異なつてさしつかえない)で表わされる化合物、を配合又は混合する事によつて達成される。

① 本発明に使用されるノボラック型フェノール樹脂の量は、ポリオキシメチレンに対して

0.01乃至50%（重量）であるが、好ましくは0.1乃至10%（重量）である。ノボラック型フェノール樹脂はポリオキシメチレン中に一様に分散させる事が望しいが、その混合方法は従来より知られている方法例えはノボラック型フェノール樹脂とポリオキシメチレンを乾式混合機で混合するか更にミリングロール、押出機等を用いて混合させる方法又はノボラック型フェノール樹脂を適当な溶剤に溶解し、これにポリオキシメチレン粉末を加えスラリー状となし溶剤を蒸発除去する方法等によって目的を達する事が出来る。酸化防止剤として使用されるノボラック型フェノール樹脂はフェノール又はクレゾール、キシレノール、モノ置換クロルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノール等のフェノール誘導体とホルムアルデヒドを原料として公知の方法によつて製造される総てのノボラック型フェノール樹脂である。

② 本発明に使用される前記一般式(I)又は(II)で表わされる化合物は、2、6-ビス(2-ヒドロキシペルジル)-フェノール、2、4-ビス(2-ヒドロキシベンジル)-フェノール、2、4-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンチル)-フェノール、2、6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンデル)フェノール等であるが本発明に従つた特に望ましい酸化防止剤は、R₁が第三ブチル基、R₂がメチル基、R₃が水素又はメチル基の化合物で例えは、2、6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-メチルベンチル)-フェノールである。本発明に使用される一般式(I)又は(II)で表わされる化合物の量はポリオキシメチレンに対して0.01乃至10%（重量）であるが好ましくは0.1乃至5%である。一般式(I)又は(II)で表わされる化合物はポリオキシメチレン中に一様に分散させる事が望しいがその混合方法は従来より知られている方法例えは一般式(I)又は(II)で表わされる化合物を適当な溶剤に溶解しこれにポリオキシメチレン

粉末を加えスラリー状となし溶剤を蒸発除去する方法等によつて目的を達する事が出来る。

本発明にいうポリオキシメチレンとは、繰返し単位が-(CH₂C)-である総ての重合物を示し、

5 ポリオキシメチレンクリコール、ポリオキシメチレンジカルボキシレート、ポリオキシメチレンジエーテルは総て含まれるものであるが、ポリオキシメチレンジカルボキシレート又はポリオキシメチレンジエーテルを使用する事により本発明による組成物の効果を充分に發揮する事が出来る。

この様にして製造された組成物はポリオキシメチレンの酸化に対する抵抗性を著しく改良し、而かも他の酸化防止剤例えはフェニル-β-ナフチルアミン尿素化合物等の様に熱又は空気の作用によつて着色する事が少ないので安定なポリオキシメチレン組成物を得る。

本発明の組成物はフィルム、繊維、フライメントシート、棒管、テープ、その他の押出成型、射出成型、吹出成型に使用して極めて良好な熱安定性を付与する事が出来る。

尚、上記組成物中に顔料、充填剤、酸化防止剤、その他ポリアミドの如き添加剤を加えても前述した本発明の効果は何等妨げられるものではなく、本発明の組成物に含まれるものである。

実施例 1

フェノール94gと37%ホルマリン65g、10%塩酸8ccを混合し、98乃至100℃で1時間反応させた後減圧脱水して得られたノボラック樹脂をメタノールに溶解し、これにポリオキシメチレンジアセテートを加え攪拌しスラリー状にしてから、減圧で40℃に加熱しメタノールを除去した試料及び比較としてフェニル-β-ナフチルアミン、2、6-第三ブチルパラクレゾールを同様の方法で添加した試料の222℃に於ける誘導期間（加熱減量が認められない時間）と加熱減量曲線より求めた分解速度恒数K222をスプリングバランスを用いて測定した結果は第1表の通りであつた。

5

6

第 1 表

添 加 量	0.1 %		1 %		5 %	
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期
ノボラック型フェノール樹脂	0.75	0分	0.42	2分	0.31	5分
フェニル- β -ナフチルアミン	0.92	0	0.50	0	0.37	0
2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール	1.07	0	0.64	0	0.52	0

(註: 使用したポリオキシメチレンジアセテートはK 2 2 2 = 1.9
誘導期 = 0分であつた)

実施例 2

前記実施例1に使用したノボラック型フェノール樹脂の粉末をポリオキシメチレンジアセテート粉末の2%添加し、乾式混合機で充分に混合してから、シングルスクリュー押出機で押出し切断してペレットを製造した。かくして得られたペレットを用いて190℃で厚0.1mmのフィルムを圧縮成型しこれを100℃に加熱し重量変化を測定した。この結果を同様の方法でN,N-ジフェニルビドラジンを2%添加した試料と比較すれば第2表の通りであつた。

第 2 表

添 加 剂	1週間後の 重量減少	2週間後の 重量減少
ノボラック型フェノール樹脂	4.9%	6.1%
N,N-ジフェニルビドラジン	7.1	10.8
無添加	6.7	24.3

実施例 3

バラクレゾール110g、3.7%ホルマリン63g、ツブ酸5gを混合し98乃至100℃で2時間反応させた後、減圧脱水して製造したノボラック樹脂を実施例1と同様の方法でポリオキシメ

15 テレンジアセテートに混合し、スプリングバランスを用いて222℃に於ける熱分解恒数及び誘導期間を測定した結果第3表の通りであつた。

第 3 表

添加量	0	0.1 %	1 %	5 %
K 2 2 2	1.9	0.73	0.44	0.29
誘導期間	0	0	6分	10分

25

実施例 4

フェノール40g、 α -ポリオキシメチレン8.9g、水酸化カルシウム0.01g、ブタノール30gを混合し、130℃で1.5時間反応させた。30 次にツブ酸0.24gを加え更に2時間還流しながら逐次縮合水を除去しながら反応し減圧下で脱溶媒して、オルト配向性ノボラック樹脂を製造した。この様にして得られたノボラック樹脂を実施例1と同様の方法で高分子量ポリオキシメチレンジアセテートに対して0.1% 1% 5%の割合で混合して得られた組成物の222℃に於ける誘導期間及びこの温度に於ける加熱減量曲線より求めた分解速度恒数K 2 2 2を実施例1と同様の方法で求めた。この結果をジ- β -ナフテルバラフエニレンジアミンを同様に添加した組成物と比較すれば第4表の通りであつた。

7

8

第 4 表

添 加 量	0.1 %		1 %		5 %	
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期
オルト配向性ノボラック樹脂	0.66	0分	0.39	3分	0.28	5分
ジ- β -ナフチルバラエニレンジアミン	0.81	0分	0.44	0分	0.37	0分

(註: 使用したポリオキシメチレンジアセテートはK 2 2 2 = 2.3 誘導期 = 0分であつた。)

実施例 5

*222℃に於ける加熱分解速度恒数K 2 2 2 及び高分子量ポリオキシメチレンジアセテート、粉末100部に2.6-ビス(2ヒドロキシベンジル)エノールの1%メタノール溶液400部を加えスラリー状にして充分攪拌し、減圧乾燥し、15枚の為エニル- β -ナフチルアミン及び2.6-第三ブチルバラクレゾールを同様の方法で添加した試料についても同様の試験を行つた結果は第5表の通りであつた。

第 5 表

添 加 量	0.1 %		1 %		2 %		着色
	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	K 2 2 2	誘導期	
2.6-ビス(2ヒドロキシベンジル)エノール	0.77	0分	0.44	2分	0.29	4	白色
エニル- β -ナフチルアミン	0.96	0	0.67	0	0.33	0	黒色
2.6-第三ブチルバラクレゾール	1.29	0	0.88	0	0.64	0	白色

(註: 使用したポリオキシメチレンジアセテートのK 2 2 2 は1.9 誘導期間は0であつた。)

実施例 6

高分子量ポリオキシメチレンジアセテートの粉末100部に2.6-ビス(2ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)エノール粉末20部を乾式混合機で充分に混合してからミリングロールを用いて200℃で15分間混練した。この様にして得られたシートを切断し40ベレット状にしてから190℃で厚さ約0.1mmのフィルムを成型しこれを100℃に加熱し重量変化及び着色の程度を観察した。この結果を同様の方法でN-ベンゾイル-N'-N'-ジフェニルヒドラン20部を添加したポリオキシメチレンと比較すれば第6表の通りであつた。

9

10

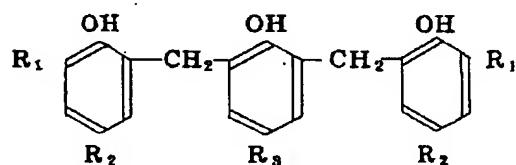
第 6 表

添 加 剂	1週間後		2週間後	
	重量減少	着色	重量減少	着色
2,6-ビス(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5メチルベンジル)-フェノール	3.2%	白色	5.6%	白色
N-ベンゾイル-N',N'-ジフェニルヒドラジン	6.7%	淡褐色	9.9%	褐色
無添加(対照)	6.8%	白色	22.1%	白色

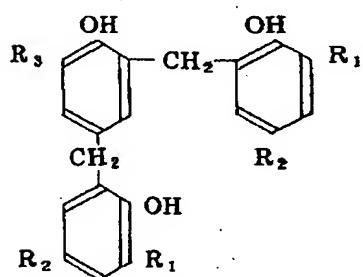
⑤特許請求の範囲

1 ノボラツク型フェノール樹脂を含有する事を特徴とするポリオキシメチレン組成物。
2 一般式

(但し、式中のR₁, R₂, R₃は炭素数1乃至4のアルキル基を示し、R₁, R₂, R₃は同一であつても異なつてもさしつかえない)で表わされる化合物を含有する事を特徴とする高分子量ポリオキシメチレン組成物。



又は



20 ⑤引用文献

特公 昭33-491
特公 昭34-5439
米国特許 2871220

25

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)